

Obtención de depósitos de alúmina por electroforesis

B. FERRARI y R. MORENO

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. Arganda del Rey (Madrid)

En el presente trabajo se estudian las condiciones eléctricas para la obtención de depósitos de Al_2O_3 sobre electrodos de grafito a partir de suspensiones al 5% p. de sólidos defloculadas con un polielectrolito. Se han realizado ensayos de deposición aplicando una intensidad de corriente constante de valores comprendidos entre 10 mA y 80 mA y tiempos de deposición de 10 minutos.

Para estas condiciones se han determinado las curvas de polarización. En todos los casos se ha observado la gran influencia que ejerce la conductividad de la suspensión sobre la formación del depósito. Un exceso de dispersante produce un aumento de conductividad que impide la formación del depósito. Asimismo, se ha observado que para estos ensayos a intensidad constante la diferencia de potencial entre electrodos aumenta a lo largo del tiempo que dura el ensayo. Sin embargo para intensidades altas (≥ 60 mA) el voltaje aumenta hasta un cierto tiempo (5 min), momento a partir del cual permanece constante.

Finalmente, se estudian las características del depósito en función de la intensidad de corriente aplicada. El espesor del depósito crece con la intensidad, mientras que la densidad en verde del material depositado está directamente relacionada con el voltaje alcanzado.

Palabras clave: Alúmina, Deposición, Suspensiones, Electroforesis.

Obtention of alumina deposits by electrophoresis

In the present work the electrical conditions for the obtention of Al_2O_3 deposits onto graphite electrodes are studied using slurries with 5 wt% solids deflocculated with a polyelectrolite. The deposition experiments have been performed by applying a constant current intensity with values ranging from 10 to 80 mA and deposition times of 10 minutes.

In these conditions the polarization curves have been determined. In all cases a strong influence of the slip conductivity on the deposit formation has been observed. An excess of dispersant produces an increase in the conductivity, thus difiiculating the obtention of a deposit. Furthermore, for constant current intensity experiments, it has been observed that the potential difference between electrodes increases with deposition time. However, for high intensities (≥ 60 mA) the voltage increases up to a certain time (5 min) from which becomes constant.

Finally, the characteristics of the deposit as a function of the applied current intensity are studied. The deposit thickness increases with the intensity, while the green density of the deposited material is directly related to the achieved voltage.

Key words: Alumina, Deposition, Slurries, Electrophoresis

INTRODUCCIÓN

La obtención de materiales cerámicos a partir de métodos de conformado coloidales ha experimentado un gran auge ya que permiten alcanzar un elevado grado de homogeneidad en el material final^{1,2,3}. En este sentido y junto a métodos de conformado relativamente bien conocidos como el colaje, el colaje con presión o el colaje en cinta, la técnica de deposición electroforética presenta un gran interés, especialmente en la obtención de capas de espesores del orden de micras y recubrimientos⁴⁻¹⁵. Las principales ventajas de este método de conformado se refieren a la posibilidad de obtener recubrimientos con espesores muy finos, lo que presenta gran interés en aplicaciones en donde la corrosión es significativa. Este método permite recubrir electrodos de cualquier forma, consiguiéndose, además, un fuerte control dimensional. Por otra parte, las velocidades de deposición pueden controlarse de forma que el proceso de conformado puede ser mucho más rápido que en el caso de otras téc-

nicas convencionales, con la ventaja de que el empaquetamiento del sistema inicial o el contenido en sólidos no son determinantes del proceso, como ocurre en métodos de conformado tales como los de prensado o los de colaje.

La electrodeposición se define como el proceso por el cual se produce la migración, y posterior deposición sobre un electrodo, de una densa capa de partículas. El proceso consta de una primera etapa de electroforesis por la que se produce una migración de partículas como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico externo sobre la suspensión¹⁶. La segunda etapa del proceso consiste en la formación de un depósito con cohesión interna al perder la suspensión su estabilidad debido fundamentalmente a dos fenómenos, la disminución de la doble capa de las partículas y el aumento del contenido en sólidos en las cercanías del electrodo^{17,18}.

La deposición electroforética está controlada por dos tipos de condiciones, reológicas y eléctricas. Por lo que se refiere a las primeras, la velocidad de deposición sobre una superficie es

directamente proporcional al potencial zeta. En relación a las segundas, el flujo iónico que atraviesa una superficie aumenta cuando la carga por unidad de peso disminuye. Por ello, ha de prepararse una suspensión en la que se tengan en cuenta ambos efectos, manteniendo la concentración de dispersante tan baja como sea posible para minimizar la carga iónica, pero asegurando al mismo tiempo la estabilidad de la suspensión.

El objetivo de este trabajo es establecer las condiciones reológicas y eléctricas óptimas de una suspensión de Al_2O_3 en medio acuoso, con el fin de obtener un recubrimiento homogéneo de Al_2O_3 sobre un electrodo de grafito por deposición electroforética. Para ello, se han estudiado las variaciones de viscosidad (condiciones reológicas) y conductividad (condiciones eléctricas) de las suspensiones preparadas en función de la cantidad de dispersante adicionado. Una vez fijadas las condiciones de la suspensión para la electrodeposición se ha estudiado el efecto de la intensidad de corriente aplicada con el fin de optimizar las características del depósito.

EXPERIMENTAL

Como material cerámico se ha usado un polvo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ALCOA A16SG con una pureza del 99,4%, un tamaño medio de partícula de $0,4\ \mu\text{m}$ y una superficie específica de $9\ \text{m}^2/\text{g}$.

Con el fin de estudiar las condiciones de estabilización se han preparado suspensiones de alto contenido en sólidos (33% vol.) con distintos tipos y concentraciones de defloculantes comerciales. La estabilidad se ha determinado mediante la medida de las propiedades reológicas, haciendo uso de un viscosímetro rotacional de cilindros concéntricos (Haake Rotovisco RV20). En función de las características reológicas se ha elegido como dispersante el Dolapix CE64 (polielectrolito de ácido carbónico), que es el que proporciona una menor viscosidad a la suspensión. Para la preparación de las suspensiones se ha procedido a mezclar con un agitador de alta cizalla (Silverson L2R) durante 3 minutos.

Los ensayos de electrodeposición se han realizado con suspensiones poco concentradas (5% p. de polvo cerámico), teniendo en cuenta que la concentración óptima de dispersante determinada en los ensayos reológicos se mantiene para concentraciones diluidas. Como paso previo a la deposición se ha realizado un estudio de la conductividad de las suspensiones en función de la concentración de defloculante. Los ensayos de

deposición electroforética se han realizado aplicando una intensidad de corriente constante, barriendo un rango de 10 a 80 mA con tiempos de deposición de 10 minutos. Dichas condiciones eléctricas se han mantenido con una fuente de potencia LAB-CONCO mod. 433-3250.

La célula electrolítica es un vaso de vidrio en el que se introducen los electrodos. El contra-electrodo es una placa de Pt, de $28 \times 28\ \text{mm}$ de superficie y $0,25\ \text{mm}$ de espesor, mientras que el electrodo sobre el que se deposita la alúmina es una lámina de grafito de geometría similar. Para evitar fenómenos de sedimentación, durante el tiempo que dura el ensayo de electrodeposición, se ha utilizado un agitador magnético que se ha mantenido a baja velocidad (50 rpm) para evitar turbulencias.

Los depósitos obtenidos se han dejado secar al aire 48 h. Las densidades en verde se han determinado por inmersión en mercurio.

RESULTADOS

La figura 1 muestra la variación de la viscosidad aparente (a un gradiente de velocidad de rotación de $10\ \text{s}^{-1}$) en función de la concentración de dispersante añadido. Según esta curva la mínima viscosidad, esto es, la mayor estabilidad, se alcanza para una concentración de 0,4% de defloculante.

Sin embargo, en los ensayos de deposición hay que tener en cuenta no solo la reología y estabilidad de la suspensión, sino también las condiciones eléctricas en las que se lleva a cabo el ensayo. El flujo iónico que atraviesa una superficie aumenta cuando la carga por unidad de peso disminuye. Este fenómeno se opone al de estabilización, en el que se requiere alcanzar el máximo potencial zeta. De esta forma, la adición de dispersante debe ser la menor posible con el fin de asegurar la estabilidad de la suspensión pero cuidando que no llegue a producirse un exceso de carga por unidad de peso.

Para visualizar esta competencia se han realizado ensayos de deposición aplicando una intensidad de corriente constante de 20 mA durante 10 minutos a suspensiones con distintas concentraciones de defloculante. La figura 2 muestra la variación que experimenta el voltaje durante el tiempo de deposición. Se puede observar un comportamiento lineal de la diferencia de potencial medida entre electrodos, manteniéndose prácticamente constante, en todos los casos salvo al utilizar una suspensión con el 0,3% p. de defloculante. Con una suspensión dispersada

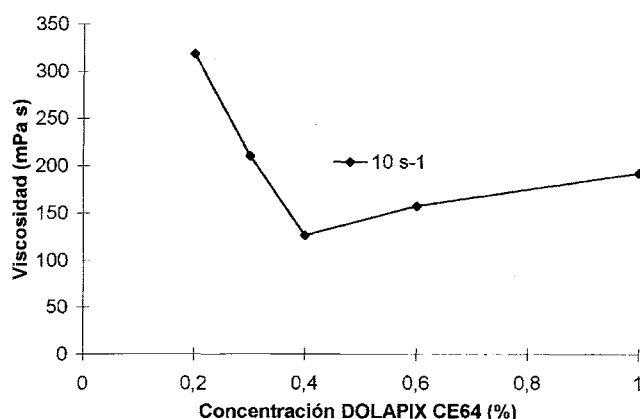


Fig.1. Viscosidad aparente de suspensiones concentradas de Al_2O_3 (33% vol.), a un gradiente de velocidad de $10\ \text{s}^{-1}$, en función de la concentración de dispersante adicionado.

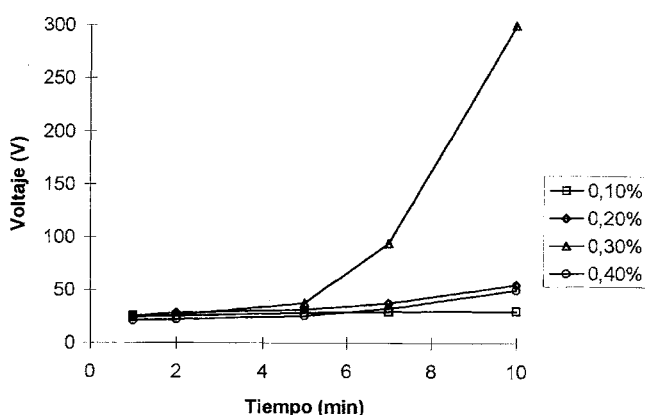


Fig.2. Variación del voltaje en función del tiempo de deposición para distintas concentraciones de dispersante ($I = 20\ \text{mA}$).

con un 0,3% p. de Dolapix CE64, el voltaje aumenta significativamente en función del aumento de la resistencia interpuesta por el depósito que va formándose sobre el electrodo.

De acuerdo con la curva de viscosidad, la concentración de dispersante óptima sería el 0,4% p. Tras los ensayos de electrodeposición se observa que una concentración excesiva produce un aumento de la carga iónica que dificulta o impide la formación de un depósito homogéneo. Por ello se ha tomado la concentración de 0,3% de defloculante como la idónea para realizar la deposición electroforética de Al_2O_3 sobre grafito.

Para esta concentración de defloculante se ha determinado la curva de calibrado de conductividad frente a la temperatura de la suspensión, que puede variar de una a otra debido a la energía impartida durante la molienda o mezclado. La recta que se obtiene se muestra en la figura 3. Se han determinado rectas similares para concentraciones de 0,1, 0,2 y 0,4% p., como se muestra en la misma figura.

El estudio de la deposición electroforética revela que estas rectas de calibrado proporcionan cierta información a propósito de la viabilidad del proceso de deposición. De forma que, cuando la conductividad de la suspensión sobrepasa los límites de la región que determina la recta de calibrado de una suspensión con el 0,3% p. de defloculante, no se forma depósito o bien resulta muy heterogéneo. Para valores inferiores de conductividad no se forma depósito alguno sobre el electrodo, dado que no se puede asegurar la efectividad de la dispersión. Es decir, la conductividad de la suspensión determina el éxito del proceso.

A partir de suspensiones de Al_2O_3 al 5% p. en sólidos defloculadas con un 0,3% p. de dolapix CE64 se han definido las condiciones eléctricas más adecuadas para la obtención de piezas de alúmina sobre electrodos de grafito. Para ello se han determinado las curvas de polarización manteniendo una intensidad de corriente constante durante 10 minutos. Se han realizado ensayos para valores de corriente de 20 a 80 mA. Las curvas de la figura 4 muestran la evolución del voltaje medida a lo largo del ensayo para distintas intensidades de corriente aplicadas.

En la figura se observa que a medida que aumenta el tiempo de deposición el voltaje tiende a aumentar. Esto es debido a que al formarse el depósito sobre el electrodo, la resistencia al paso de la corriente aumenta y con ella el voltaje. Además se observa que la diferencia de potencial medida entre electrodos al final de cada ensayo aumenta a medida que lo hace la intensidad aplicada, hasta llegar a un máximo entre 40 y 50 mA. A valores de intensidad superiores (60 y 80 mA) el voltaje aumenta muy rápidamente durante la deposición, pero a partir de cierto tiempo (5 minutos) se mantiene constante, lo que equivaldría a decir que a partir de ese momento el depósito no progresa. En el resto de los casos el espesor del depósito crece continuamente.

Finalmente, tras una deposición de 10 minutos se han separado los depósitos de sus correspondientes electrodos de grafito y se han dejado secar al aire durante 48 h. Se ha medido la densidad en verde de los mismos, observándose un máximo para los depósitos obtenidos al suministrar al sistema una corriente de 40 mA, tal y como se muestra en la figura 5. En cuanto a los espesores obtenidos, aumentan a medida que lo hace la intensidad, siguiendo una curva parabólica. Así, el espesor en verde a 30 mA es de 1,5 mm y a 80 mA es de 3,5 mm. Aunque las diferencias de densidad son poco significativas, sí se observa una tendencia por la cual la densidad en verde del depósito está directamente relacionada con la diferencia de potencial entre electrodos alcanzada al final del ensayo. Es decir, el aumento de voltaje observado durante la electroforesis está asociado no solo

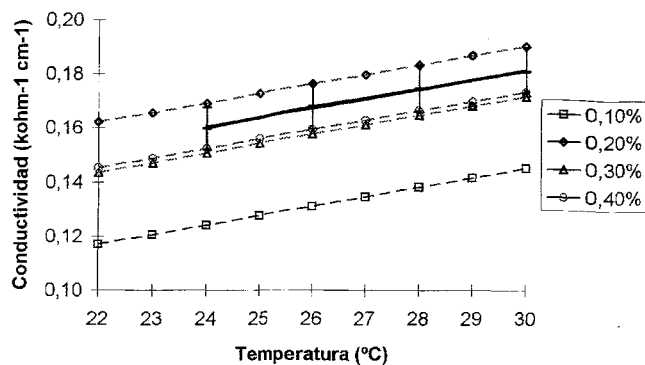


Fig.3. Recta de calibrado, conductividad vs temperatura, para una suspensión al 0,3% p. de Dolapix CE64, y aproximaciones de la evolución de la conductividad con la temperatura para suspensiones con distintas concentraciones de dispersante.

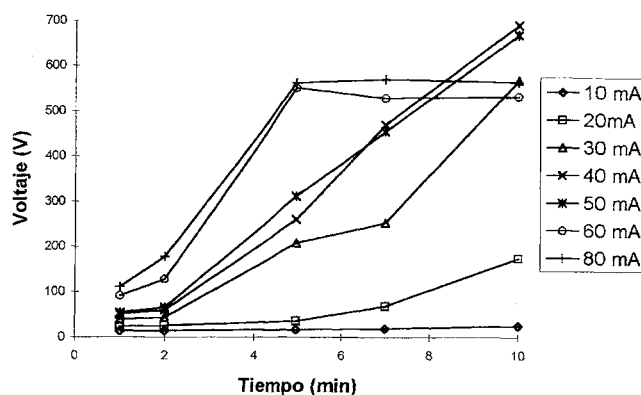


Fig.4. Variación del voltaje con el tiempo para ensayos de deposición realizados aplicando distintas intensidades de corriente sobre suspensiones de Al_2O_3 , defloculadas con 0,3% p. de dispersante.

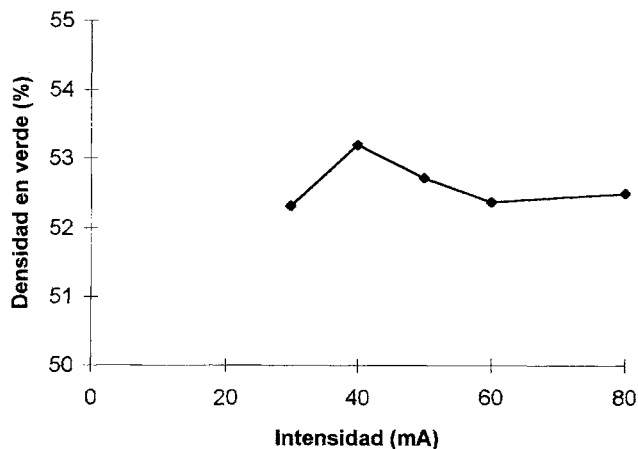


Fig.5. Densidad en verde de los depósitos obtenidos en función de la intensidad aplicada.

con el espesor del depósito sino también con su grado de empaquetamiento.

CONCLUSIONES

Por lo que se refiere a la reología de la suspensión, hay que llegar a un compromiso entre la concentración de dispersante óptima para alcanzar la mínima viscosidad y la carga por unidad de

peso. En este sentido, la conductividad es un parámetro crítico. Valores de conductividad superiores al valor crítico determinado (distinto en cada caso, dependiendo de las condiciones de la suspensión, defloculante, electrodos, etc...) impiden la formación de un depósito homogéneo. Concentraciones más bajas de defloculante dan lugar a menores conductividades, pero no se obtiene depósito alguno dado que no se puede asegurar la efectividad de la dispersión.

Fijadas las condiciones de conductividad (en el caso de suspensiones acuosas al 5% p. de Al_2O_3 y un electrodo de grafito) el voltaje aumenta con el tiempo de deposición, reflejando con ello la evolución del depósito. Existe una intensidad óptima para la que se obtiene un depósito más uniforme y su densidad en verde es más alta (40 mA). La relación voltaje/empaquetamiento de partículas es directa.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT (MAT94-0741). ♦

BIBLIOGRAFÍA

1. R. Moreno, J.S. Moya, J. Requena, «Colaje de óxidos cerámicos I: fundamentos», Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., **24** (3) 165-71 (1985).
2. R. Moreno, J.S. Moya, J. Requena, «Colaje de óxidos cerámicos II: reología», Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., **25** (1) 3-9 (1986).
3. R. Moreno, J. Requena, «Introducción al colaje en cinta», Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., **31** (2) 99-108 (1992).
4. W. Ryan, E. Massoud, «Electrophoretic deposition could speed up ceramic casting», Interceram., **28** (2) 117-19 (1979).
5. J.Y. Choudhary, H.S. Ray, K.N. Rai, «Electrophoretic deposition of Alumina from aqueous suspensions», Trans. J. Br. Ceram. Soc., **81** 193-96 (1982).
6. G. E.F. Brewer, «Electrodeposition of ceramic coatings», Am. Ceram. Soc. Bull., **51** (3) 216-17 (1972).
7. D.U. Krishna Rao, E.C. Subbarao, «Electrophoretic Deposition of Magnesia», Am. Ceram. Soc. Bull., **58** (4) 467-69 (1979).
8. R. Chaim, G. Stark, L. Gal-Or, «Electrochemical ZrO_2 and Al_2O_3 coatings on SiC substrates», J. Mater. Sci., **29** 6241-48 (1994).
9. R. Fisher, E. Fisher, G. De Portu, E. Roncari, «Preparation of ceramic microlaminate by electrophoresis in aqueous system», J. Mater. Sci. Lett., **14** 25-27 (1995).
10. P. Sarkar, X. Huang, P.S. Nicholson, «Structural ceramic microlaminate by electrophoretic deposition», J. Am. Ceram. Soc., **75** (10) 1907-09 (1992).
11. P. Sarkar, X. Huang, P.S. Nicholson, «Electrophoretic deposition and its use to synthesize YSZ/ Al_2O_3 microlaminate ceramic/ceramic composites», Ceram. Eng. Sci. Proc., **14** 707-16 (1993).
12. M. Whitehead, P. Sarkar, P.S. Nicholson, «Non-planar YPSZ/ Al_2O_3 laminates by electrophoretic deposition using Al_2O_3 fibre electrodes», Ceram. Eng. Sci. Proc., **15** (5) 1010-17 (1994).
13. M. Bissinger, O. Prakash, P. Sarkar, P.S. Nicholson, «High temperatures strength and toughness of electrophoretically deposited Alumina/Lanthanum Aluminate laminates», Ceram. Eng. Sci. Proc., **15** (5) 1084-92 (1994).
14. F. Lindner, A. Feltz, «Thin layer NTC semiconductor ceramics based on NiMn_2O_8 and $\text{Zn}_z\text{NiMn}_{2-z}\text{O}_4$ ($z=1/3, 2/3$)», J. European. Ceram. Soc., **11** 269-74 (1993).
15. Z. Zhang, Y. Huang, Z. Jiang, «Electrophoretic deposition forming of SiC-TPZ composites in a nonaqueous sol media», J. Am. Ceram. Soc., **77** (7) 1946-49 (1994).
16. R. Moreno, J.S. Moya, J. Requena, «Electroquímica de suspensiones cerámicas», Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., **26** (6) 355-65 (1987).
17. H. Vander Poorten, «Caractérisation de l'électrodéposition et des électrodépôts de pâtes céramiques», Silicates Ind., **41** (9) 159-72 (1981).
18. P.S. Nicholson, P. Sarkar, «The electrophoretic deposition of ceramics», Acta de Int. Conference on Ceramic Processing Science and Technology, Friedrichshafen, Germany, 11-14 Sept., 1994.

Recibido: 22-5-95

Aceptado: 1-8-95

Libros editados por la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

Materiales Refractarios y Siderurgia

160 páginas

Precio:

Socio 4.500 ptas.

No socios 6.000 ptas.



I. Experiencias y perspectivas de la utilización de materiales refractarios en la industria siderúrgica.

D. Ernesto Badía Atucha, Jefe de obras y refractarios de Altos Hornos de Vizcaya, y D. Ignacio Larburu Ereño: Refractarios para hornos altos en AHV.
D. Gabino de Lorenzo y D. Francisco Egea Molina: Revestimientos refractarios en horno alto de Ensidesa.
D. Jesús María Valerio, de S.A. Echevarría: Cucharas de tratamiento secundario de acero.
D. Jesús Valera, Ensidesa-Veriña: Evolución de la duración de revestimientos en las acerías de Ensidesa.
D. J.A. Pérez Romualdo, Jefe de colada continua de Altos Hornos del Mediterráneo: Refractarios en cucharas de acero y colada continua de slabs.

II. Investigaciones en el campo de materiales refractarios en el Instituto de Cerámica y Vidrio.

Prof. Dr. Salvador de Aza, Director del ICV: El Instituto de Cerámica y Vidrio. Estructura y objetivos.
D. Emilio Criado Herrero: El sector español de refractarios y la industria siderúrgica. Evolución y perspectivas.
Dr. Francisco José Valle Fuentes: Tendencias en el análisis de materiales refractarios.
Dr. Serafín Moya Corral: Materiales cerámicos tenaces basados en mullita-circón.
Dra. Pilar Pena Castro: Materiales refractarios basados en circón.
D. Angel Caballero Cuesta: Evolución de las propiedades refractarias y termomecánicas de las bauxitas.
Dr. Rafael Martínez Cáceres: Cementos refractarios.

■ La reserva de ejemplares y los pedidos deben dirigirse a: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Ctra. de Valencia, Km. 24,300. 28500 Arganda del Rey (Madrid)